


Process for preparing highly stereoregular polymers or copolymers of α -olefins containing at least three carbon atoms, and catalysts used therefor

Patent Number: ☐ US4085276 **Alb6**

Publication date: 1978-04-18

Inventor(s): TOYOTA AKINORI; ODAWARA KIYOSHI; KASHIWA NORIO

Applicant(s):: MITSUI PETROCHEMICAL IND

Requested Patent: ☐ DE2605922 

Application Number: US19760656980 19760210

Priority Number (s): JP19750017934 19750214

IPC Classification: C08F4/02 ; C08F10/06

EC Classification: C08F4/02B, C08F10/00 *ATMOL 01/01/78 10/06 24*

Equivalents: ☐ AT340679B, AT97476, CA1077012, ☐ FR2300772, ☐ GB1505315, IT1063605, JP1062863C, ☐ JP51092885, JP56005404B, NL159997B, NL159997C, ☐ NL7601446

Abstract

Highly stereoregular polymers or copolymers of α -olefins containing at least 3 carbon atoms are prepared in high yields by polymerizing or copolymerizing the α -olefins in the presence of a catalyst composed of (a) an improved solid transition metal catalyst component prepared by reacting (1) a magnesium-containing reaction product derived from a member of the group consisting of (i) a magnesium halide, (ii) an active hydrogen-containing compound, (iii) an organic acid ester and (iv) a silicon or tin compound containing at least one halogen atom or hydrocarbon group bonded directly to silicon or tin with (2) a titanium compound, and (b) an organometallic compound of a metal selected from aluminum, magnesium and zinc.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

001A



THIS PAGE BLANK (USPTO)

51

Int. Cl. 2:

C08F 10/00

C 08 F 4/64

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 26 05 922 A1

11

Offenlegungsschrift 26 05 922

21

Aktenzeichen:

P 26 05 922.3

22

Anmeldetag:

13. 2. 76

43

Offenlegungstag:

26. 8. 76

30

Unionspriorität:

32 33 31

14. 2. 75 Japan 17934-75

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von *stereoregulären* Polymeren oder Copolymeren von α -Olefinen und Katalysator

71

Anmelder:

Mitsui Petrochemical Industries, Ltd., Tokio

74

Vertreter:

Zumstein sen., F., Dr.; Assmann, E., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Koenigsberger, R., Dipl.-Chem. Dr.; Holzbauer, R., Dipl.-Phys.;
Zumstein jun., F., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Pat.-Anwälte, 8000 München

72

Erfinder:

Toyota, Akinori, Iwakuni; Odawara, Kiyoshi, Yamaguchi;
Kashiwa, Norio, Iwakuni; Yamaguchi (Japan)

DT 26 05 922 A1

Dr. F. Zumstein sen. - Dr. E. Assmann - Dr. R. Koenigsberger
Dipl.-Phys. R. Holzbauer - Dipl.-Ing. F. Klingseisen - Dr. F. Zumstein jun.
PATENTANWÄLTE

2605922

TELEFON: SAMMEL-NR. 22 53 41
TELEX 529979
TELEGRAMME: ZUMPAT
POSTSCHECKKONTO:
MÜNCHEN 91139-809, BLZ 700 100 80
BANKKONTO: BANKHAUS H. AUFHÄUSER
KTO.-NR. 397997, BLZ 700 306 00

8 MÜNCHEN 2,
BRÄUHAUSSTRASSE 4

12/10/DE

Case F4012-K96(Sanseki)/MS

Mitsui Petrochemical Industries Ltd., Tokyo / Japan
=====

Verfahren zur Herstellung von hoch stereoregulären Polymeren
oder Copolymeren von α -Olefinen und Katalysator

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung hoch stereoregulärer Polymerer oder Copolymerer in hohen Ausbeuten durch Polymerisation oder Copolymerisation eines α -Olefins mit mindestens drei Kohlenstoffatomen oder Copolymerisation eines α -Olefins mit mindestens drei Kohlenstoffatomen mit nicht mehr als 10 Mol-% Äthylen in Anwesenheit eines Katalysators, der aus einer speziellen festen Übergangsmetall-Katalysatorkomponente und einer organometallischen Verbindung eines Metalls der Gruppen I bis III des Periodensystems der Elemente zusammengesetzt ist.

609835/0940

Es wurde bereits empfohlen, α -Olefine in Anwesenheit eines Katalysators, zusammengesetzt aus a) einer Übergangsmetallkatalysatorkomponente, abgeleitet von einem festen Träger, einem Elektronendonator und einer Titanverbindung und b) einer organometallischen Verbindung eines Metalls der Gruppen I bis III des Periodensystems der Elemente zu polymerisieren oder zu copolymerisieren. Die vorliegende Erfindung erzielt durch selektive Auswahl eine Verbesserung.

Eine der Empfehlungen betrifft die Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen in Anwesenheit eines Katalysators, zusammengesetzt aus a) einer Übergangsmetallkatalysatorkomponente, hergestellt durch Umsetzen einer Titan- oder Vanadiumverbindung, eines festen Trägers aus einem Addukt, gebildet zwischen einem Magnesiumdihalogenid und einem Elektronendonator und einer Verbindung von Si oder Sn, ausgewählt aus der Gruppe der Halogenverbindungen von Si, Halogenverbindungen von Sn, Organohalogenverbindungen von Si und Organohalogenverbindungen von Sn und b) einer organometallischen Verbindungs-Katalysatorkomponente eines Metalls der Gruppen I bis III des Periodensystems der Elemente (deutsche Offenlegungsschrift 2 355 886 vom 16. Mai 1974). In dieser Literaturstelle werden aliphatische Alkohole, aliphatische Carbonsäuren, aliphatische Carbonsäureester, aromatische Carbonsäureester, aliphatische Ketone und aromatische Ketone als Elektronendonator angegeben, es wird jedoch nichts über die gemeinsame Anwendung von Carbonsäureestern und aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindungen, wie die vorstehenden Alkohole und Carbonsäuren, ausgesagt. Ein Beispiel, das eine derartige gemeinsame Verwendung anzeigt, ist nicht gegeben.

Es ist auch ein Verfahren zur Herstellung ausgezeichneter stereoregulärer Polymerer oder Copolymerer bekannt, das darin besteht, α -Olefin, die mind.stens 3 Kohlenstoffatome enthalten, in Anwesenheit eines Katalysators herzustellen, der aus A) ^{einer} Titan enthaltenden festen Katalysatorkomponente, bestehend aus inem organi-

schen Komplex, der sich von einem Magnesiumhalogenid, einer speziellen Siliciumverbindung, einem organischen Carbonsäureester und einer Titanverbindung herleitet und B) einer Organoaluminium-Katalysatorkomponente, zu polymerisieren oder zu copolymerisieren. (deutsche Offenlegungsschrift 2 504 036 vom 7. August 1975). Diese Literaturstelle sagt auch nichts über die gemeinsame Anwendung von Carbonsäureestern und aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindungen, wie den Alkoholen oder Carbonsäuren und gibt auch keine speziellen Beispiele für einen derartigen gemeinsamen Einsatz an.

Die deutsche Offenlegungsschrift 2 153 520 vom 4. Mai 1972, die der französischen Patentveröffentlichung 2 113 313 vom 29. Mai 1972 entspricht, beschreibt ein Verfahren zur selektiven Herstellung entweder eines ataktischen Polymeren als Hauptprodukt oder eines stereoregulären Polymeren als Hauptprodukt. Aus dieser Literaturstelle geht hervor, daß bei Verwendung einer Titankatalysatorkomponente, hergestellt durch Kontaktieren einer Titanverbindung mit einer Mischung eines Magnesiumhalogenidträgers vom aktiven Typ und einer wasserfreien Verbindung eines Elementes der Gruppen I bis IV, beispielsweise Si oder Sn im vorstehenden Verfahren, vorzugsweise in auf einem Träger befindlicher und anschließend mit einem Elektronendonator modifizierter Form, ein stereoreguläres Polymeres als Hauptprodukt erhalten wird. Diese Literaturstelle zeigt jedoch lediglich SiO_2 und SnCl_2 als wasserfreie Verbindung von Si oder Sn. Darüberhinaus ist aus dieser Literaturstelle bekannt, daß Äther, Thioäther, Amine, Phosphine, Ketone und Ester als Elektronendonatoren verwendet werden können; Beispiele für spezielle Verbindungen, die unter die Ester fallen, sind nicht aufgeführt. Die isotaktische Natur des Polymeren, die sich beim Sieden der n-Heptan-Extraktionsrückstände in allen Beispielen der vorstehenden Patentveröffentlichung zeigen, beträgt höchstens etwa 70 % und daher ist dieses Verfahren nicht zufriedenstellend bei der Herstellung von stereoregulären Polymeren. Andererseits ist der in dieser Literaturstelle zur Herstellung von isotaktischen Polymeren verwendete Elektronendonator ledig-

N,N',N'',N'''-Tetramethyläthylendiamin. Darüberhinaus werden lediglich wasserfreies Lithiumchlorid und SiO_2 tatsächlich als wasserfreie Verbindung eines Elementes der Gruppen I bis IV eingesetzt.

Es wurde nun versucht, einen verbesserten Katalysator zu schaffen, der zu Polymeren und Copolymeren von α -Olefinen mit mindestens drei Kohlenstoffatomen, mit verbesserter Stereoregularität bei hohen Ausbeuten führen kann und ohne die zeitraubende Misch-Pulverisierung hergestellt werden kann, die bei der zweiten vorstehend genannten Literaturstelle zur Herstellung der Titan-enthaltenden festen Katalysatorkomponente notwendig ist. Es wurde nun gefunden, daß der vorstehende Katalysator, zusammengesetzt aus a) einer Übergangsmetall-Katalysatorkomponente, hergeleitet von einem festen Träger, einem Elektronendonator und einer Titanverbindung und b) einer organometallischen Verbindung eines Metalls der Gruppen I bis III des Periodensystems der Elemente, leicht verbessert werden kann, wenn man als vorstehende Übergangsmetall-Katalysatorkomponente a) ein festes Produkt verwendet, das man erhält durch Umsetzen von (1) einem Magnesium enthaltenden Reaktionsprodukt, hergeleitet von einem Glied der Gruppe, bestehend aus Magnesiumhalogeniden, aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindungen, organischen Säureestern und Verbindungen von Si oder Sn, die mindestens ein Halogenatom oder mindestens eine Kohlenwasserstoffgruppe direkt an Silicium oder Zinn gebunden enthalten, mit (2) einer Titanverbindung.

Dementsprechend ist ein Gegenstand der Erfindung die Schaffung eines verbesserten Verfahrens zur Herstellung von verbesserten hoch stereoregulären Polyolefinen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Schaffung eines verbesserten Katalysators zur Anwendung beim erfindungsgemäßen Verfahren.

Andere Gegenstände und Vorteile der Erfindung sind aus der folgenden Beschreibung ersichtlich.

Die Polymerisation oder Copolymerisation von α -Olefinen mit mindestens drei Kohlenstoffatomen, wie sie hier erwähnt wird, umfaßt Homopolymerisationen von α -Olefinen mit mindestens drei Kohlenstoffatomen, Copolymerisationen von mindestens zwei α -Olefinen mit mindestens drei Kohlenstoffatomen und Copolymerisationen von α -Olefinen mit mindestens drei Kohlenstoffatomen mit Äthylen und/oder Diolefinen in Mengen von vorzugsweise bis zu 10 Mol-%.

Beispiele für die α -Olefine sind Propylen, 1-Buten, 4-Methyl-1-penten und 3-Methyl-1-buten und Beispiele für die Diolefine umfassen konjugierte Diolefine, wie Butadien und nicht-konjugierte Diene, wie Dicyclopentadien, Äthyliden-norbornen und 1,5-Hexadien.

Der erfindungsgemäß verwendete Katalysator setzt sich aus der folgenden Titan enthaltenden festen Katalysatorkomponente a) und einer Organoaluminiumkatalysatorkomponente b) zusammen.

Die Komponente A besteht aus einem Magnesium enthaltenden Reaktionsprodukt, das sich herleitet von i) einem Magnesiumhalogenid, ii) einer aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung, iii) einem organischen Carbonsäureester und iv) einer Verbindung von Si oder Sn, die mindestens ein Halogenatom oder mindestens eine Kohlenwasserstoffgruppe, direkt an Silicium oder Zinn gebunden, enthält.

Vorteilhaft ist das Magnesiumhalogenid i) als Bestandteil der Titan enthaltenden festen Katalysatorkomponente a), wie Magnesiumbromid, Magnesiumjodid oder vorzugsweise Magnesiumchlorid so wasserfrei wie möglich, jedoch ist der Einschluß von Feuchtigkeit bis zu einem derartigen Ausmaß möglich, daß die Feuchtigkeit die Bildung des Katalysators nicht wesentlich beeinträchtigt. Das Halogenid kann eines sein, das durch Entwässern einer handelsüblichen

Qualität bei 100 bis 400°C unter vermindertem Druck vor der Anwendung erhalten wurde.

Das Magnesiumhalogenid kann jene halogenierten Magnesiumverbindungen sein, die man durch Halogenieren von Magnesiumverbindungen, wie Grignard-Reagenzien, Magnesiumsalze von organischen Säuren oder Magnesiumalkoholate, erhält. Es können auch Produkte verwendet werden, die durch Auflösen der vorstehend beschriebenen Magnesiumhalogenide in einem polaren Lösungsmittel, wie Aceton oder Äther allein oder zusammen mit beispielsweise AlCl_2 , AlCl_3 , $\text{Al(OR)}_n\text{Cl}_{3-n}$ (worin R ein Kohlenwasserstoffrest ist und n eine Zahl über 0, jedoch nicht über 3 ist) oder GeCl_4 , das in dem vorstehenden Lösungsmittel löslich ist, worauf das Lösungsmittel verdampft wird, erhalten werden.

Zur erleichterten Verwendung liegt das Magnesiumhalogenid vorzugsweise in Form eines Pulvers mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 1 bis 50 Mikron vor. Muß es jedoch mittels einer mechanischen Kontaktbehandlung während der Katalysatorherstellung pulverisiert werden, so können auch Pulver von großer Teilchengröße verwendet werden. Der durchschnittliche Teilchendurchmesser von 1 bis 50 Mikron bedeutet, daß mindestens 80 Gew.-% der gesamten Teilchen einen Teilchendurchmesser von 1 bis 50 Mikron aufweisen.

Beispiele für die aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindungen ii) sind aliphatische Alkohole, vorzugsweise C_1 - C_8 , insbesondere C_1 - C_4 , wie Methylalkohol, Äthylalkohol, Propylalkohol oder Butylalkohol, aromatische Alkohole, vorzugsweise Benzylalkohol, Phenyläthylalkohol, Cumylalkohol, Triphenylcarbinol, o-Cresol, m-Cresol, 2,6-Dimethylphenol oder β -Naphthol, primäre Amine, wie Äthylamin, n-Butylamin, sec.-Butylamin oder Anilin, sekundäre Amine, wie Diäthylamin, Di-n-butylamin oder Diphenylamin, und Thiole, wie Äthylmercaptan oder Thiophenol, aliphatische Carbonsäuren, wie Essigsäure, Propionsäure, Valeriansäure oder Acrylsäure, Säure-

amide oder Säureimide dieser aliphatischen Carbonsäuren, wie Formamid, Acetamid oder Propionamid. Von diesen aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindungen sind bevorzugt die vorstehenden C_1-C_8 aliphatischen Alkohole und insbesondere bevorzugt die C_1-C_4 aliphatischen Alkohole.

Beispiele für die Ester organischer Carbonsäuren iii) umfassen Ester gebildet aus C_1-C_8 -, vorzugsweise C_1-C_4 - gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren, die gegebenenfalls substituiert sein können durch ein Halogenatom, und Alkoholen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus C_1-C_8 -, vorzugsweise C_1-C_4 -gesättigten oder ungesättigten aliphatischen primären Alkoholen, C_3-C_8 -, vorzugsweise C_5-C_6 -gesättigten oder ungesättigten alicyclischen Alkoholen und C_1-C_4 -gesättigten oder ungesättigten aliphatischen primären Alkoholen, substituiert durch C_6-C_{10} -, vorzugsweise C_6-C_8 aromatische Gruppen oder Halogenatome; Ester gebildet zwischen C_7-C_{12} -, vorzugsweise C_7-C_{10} -aromatischen Monocarbonsäuren und Alkoholen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus C_1-C_8 -, vorzugsweise C_1-C_4 -gesättigten oder ungesättigten aliphatischen primären Alkoholen, C_3-C_8 -, vorzugsweise C_5-C_6 -gesättigten oder ungesättigten alicyclischen Alkoholen und C_1-C_4 -gesättigten oder ungesättigten aliphatischen primären Alkoholen, substituiert durch C_6-C_{10} -, vorzugsweise C_6-C_8 aromatische Gruppen oder Halogenatome; und alicyclische Carbonsäureester, wie Methylcyclopentancarboxylat, Methylhexahydrobenzoat, Äthylhexahydrobenzoat, Methylhexahydrotoluat und Äthylhexahydrotoluat.

Spezielle Beispiele für die organischen Carbonsäureester iii) umfassen Methylacetat, Äthylacetat, Äthylpropionat, Methylchloracetat, Methylcyclohexancarboxylat, Methylbenzoat, Äthylbenzoat, Propylbenzoat, Butylbenzoat, Methyltoluat, Äthyltoluat, Butyltoluat, Äthyläthylbenzoat, Methylanisat, Äthylanisat und Äthylchlorbenzoat. Von diesen sind C_1-C_4 -Alkylester von Benzoesäure oder im Kern substituiert r Benzoesäure bevorzugt. Die Anwendung von Methylbenzoat, Äthylbenzoat, Methyltoluat oder Äthyltoluat ist besonders bevorzugt.

609835/0940

Die mindestens ein Wasserstoffatom oder mindestens eine Kohlenwasserstoffgruppe direkt an Silicium oder Zinn gebundene Si- oder Sn-Verbindung iv) kann ein Wasserstoffatom oder eine Alkoxygruppe usw. enthalten. Spezielle Beispiele für die Si- oder Sn-Verbindung sind Siliciuntetrahalogenide, Tetraalkylsiliciumverbindungen,* Siliciumalkylhalogenide, Siliciumalkylhydride, Zinntetrahalogenide, Zinndihalogenide, Zinnalkylhalogenide und Zinnhydridhalogenide. Von diesen sind die Siliciuntetrahalogenide und Zinntetrahalogenide, wie Siliciuntetrachlorid oder Zinntetrachlorid bevorzugt. In der Verbindung iv) ist die Alkylgruppe vorzugsweise eine mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und das Halogenatom ist vorzugsweise Chlor.

* bzw. Tetraalkylsilikone

Die Titanverbindung 2), die mit dem Magnesium enthaltenden Reaktionsprodukt 1) behandelt werden soll, umfaßt vorzugsweise Verbindungen der Formel $Ti(OR^1)_nX_{4-n}$, worin X ein Halogenatom, wie Chlor oder Brom, ist, R^1 eine Alkylgruppe, wie eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe darstellt und n eine Zahl von 0 bis 4 bedeutet.

Spezielle Beispiele für solche Titanverbindungen 2) sind Titanetrahalogenide, wie Titanetetrachlorid, Titanetetrabromid oder Titanetrajodid, Alkoxytitantrihalogenide, wie Methoxytitantrichlorid, Äthoxytitantrichlorid, n-Butoxytitantribromid; Dialkoxytitandihalogenide, wie Dimethoxytitandichlorid, Diäthoxytitandichlorid, Di-n-butoxytitandichlorid oder Diäthoxytitandibromid; Trialkoxytitanmonohalogenide, wie Trimethoxytitanchlorid, Triäthoxytitanchlorid, Tri-n-butoxytitanchlorid und Triäthoxytitanbromid; und Tetraalkoxytitanverbindungen, wie Tetramethoxytitan, Tetraäthoxytitan und Tetra-n-butoxytitan. Von diesen sind die Titanetrahalogenide, insbesondere Titanetetrachlorid, bevorzugt.

Das Molverhältnis der Komponenten (i)/(ii)/(iii)/(iv)/(2), das zur Herstellung der Katalysatorkomponente a) verwendet wird, beträgt vorzugsweise $1/(20-0,1)/(20-0,005)/(\text{mindestens } 0,01)/(\text{mindestens } 0,01)$, insbesondere $1/(6-0,1)/(3-0,1)/(20-0,2)/(100-0,1)$.

Die Reihe der Zugabe dieser Katalysatorbestandteile und die Methode des in Kontaktbringens sind im folgenden beschrieben.

Es gibt viele Modalitäten in der Reihenfolge der Zugabe und der Methode der Zugabe, beispielsweise die gleichzeitige Zugabe, die portionsweise Zugabe oder die Zugabe der Bestandteile in Form eines Addukts; im folgenden sind lediglich einige aufgezeigt.

- 1) Das Magnesiumhalogenid i) wird mit der aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung ii) und dem organischen Säureester iii) vorbehandelt. Anschließend wird das behandelte Produkt mit der Silicium- oder Zinnverbindung iv) umgesetzt. Das Umsetzungsprodukt wird vorzugsweise mit einem inerten Lösungsmittel gewaschen und anschließend durch Suspendieren in der Titanverbindung 2) oder ihrer Lösung in einem inerten Lösungsmittel behandelt.
- 2) Das Magnesiumhalogenid i) wird vorbehandelt mit der aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung ii). Das vorbehandelte Produkt wird mit der Silicium- oder Zinnverbindung iv) umgesetzt und das resultierende Reaktionsprodukt wird mit dem Ester der organischen Säure iii) behandelt. Das mit dem Ester behandelte Produkt wird vorzugsweise mit einem inerten Lösungsmittel gewaschen und anschließend durch Suspendieren in der Titanverbindung 2) oder ihrer Lösung in einem inerten Lösungsmittel behandelt.

Bei der vorstehenden Vorbehandlung kann das Magnesiumhalogenid mit einer Verbindung vorbehandelt werden, die von aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindungen, organischen Säureestern und Silicium- oder Zinnverbindungen ausgewählt wird, was nach verschiedenen Methoden durchgeführt werden kann, die dazu geeignet sind, den Kontakt dieser Verbindungen zu ermöglichen. Die bevorzugte Methode umfaßt jedoch das Suspendieren des Magnesiumhalogenids in einem inerten Kohlenwasserstoff, wie Hexan, Heptan,

Benzol, Toluol oder Kerosin, unter Zusatz der aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung und der Silicium- oder Zinnverbindung zu der Suspension, Rühren der Mischung und Kontaktieren der Mischung mit dem organischen Säureester. Gewöhnlich reicht eine Behandlung bei Raumtemperatur aus, es ist jedoch im allgemeinen bevorzugt, die Behandlung bei erhöhten Temperaturen durchzuführen. Die obere Grenze der Behandlungstemperatur liegt gewöhnlich unter dem niedrigsten Siedepunkt bei Atmosphärendruck oder Zersetzungspunkt der Suspension und der aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindungen, der organischen Ester und der Silicium- oder Zinnverbindungen, die für die Katalysatorherstellung verwendet werden. Die obere Grenze kann in einigen Fällen durch Anwendung von erhöhtem Druck erhöht werden.

Gewöhnlich werden Temperaturen von etwa 0°C bis etwa 100°C für die vorstehende Behandlung angewendet.

Das so vorbehandelte Magnesiumhalogenid wird vorzugsweise in einem inerten Lösungsmittel, wie Kohlenwasserstoffen, suspendiert und die Silicium- oder Zinnverbindung oder ihre Lösung in einem inerten Lösungsmittel wird zu der Suspension gefügt. Im allgemeinen schreitet die Reaktion bei Raumtemperatur ausreichend fort und es ist nicht notwendig zu erwärmen. Es ist jedoch im allgemeinen vorteilhaft, die Reaktion bei höheren Temperaturen durchzuführen, da dies die Reaktion fördert bzw. beschleunigt. Das Reaktionsprodukt enthält nicht umgesetzte Materialien und wird daher bevorzugt mit einem inerten Lösungsmittel gewaschen, bevor es mit der Titanverbindung in Kontakt gebracht wird. Die Umsetzung des so behandelten Magnesiumhalogenids mit der Titanverbindung (die "supporting reaction") kann durch in Kontaktbringen des behandelten Magnesiumhalogenids mit der Titanverbindung, vorzugsweise in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels, beispielsweise bei Raumtemperatur bis 200°C während 10 Minuten bis 5 Stunden, durchgeführt werden. Anschließend wird die nicht umgesetzte Titanverbindung durch Filtrieren oder Dekantieren ent-

fernt, worauf mit einem geeigneten inerten Lösungsmittel, wie Hexan, Heptan oder Kerosin, zur Entfernung der nicht auf dem Träger befindlichen Titanverbindung so weitgehend wie möglich gewaschen wird.

Die als Katalysatorkomponente b) verwendete organometallische Verbindung kann beispielsweise sein Trialkylaluminiumverbindungen, Alkylaluminiumhalogenide, Alkylaluminiumalkoxide, Alkylaluminiumaryloxide, Alkylaluminiumhydride, Dialkylzinkverbindungen, Dialkylmagnesiumverbindungen und Alkylmagnesiumhalogenide, worin die Alkylteile bevorzugt 1 bis 12 Kohlenstoffatome aufweisen und das Halogen vorzugsweise Chlor, Brom oder Jod ist. Spezielle Beispiele umfassen Triäthylaluminium, Diäthylaluminiumhydrid, Tripropylaluminium, Tributylaluminium, Diäthylaluminiumchlorid, Diäthylaluminiumbromid, Diäthylaluminiumäthoxid, Diäthylaluminiumphenoxid, Äthylaluminiumäthoxychlorid und Äthylaluminiumsesquichlorid. Von diesen sind Trialkylaluminiumverbindungen, wie Triäthylaluminium oder Tributylaluminium, Dialkylaluminiumhydride, wie Diisobutylaluminiumhydrid und Dialkylaluminiumhalogenide, wie Diäthylaluminiumchlorid, bevorzugt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in Anwesenheit oder Abwesenheit eines flüssigen inerten organischen Lösungsmittels durchgeführt werden. Beispielsweise kann die erfindungsgemäße Polymerisation oder Copolymerisation in der flüssigen Phase in Anwesenheit eines flüssigen Olefins durchgeführt werden oder kann sie durchgeführt werden in der Dampfphase, beispielsweise in einem Wirbelschicht-Katalysatorbett. Bevorzugt wird die erfindungsgemäße Polymerisation von Olefinen in einem inerten organischen flüssigen Medium oder einem inerten organischen Lösungsmittel durchgeführt. Die Menge der Übergangsmetallkatalysatorkomponente a) beträgt vorzugsweise 0,0001 bis 1,0 mMol, besonders bevorzugt 0,001 bis 0,5 mMol, berechnet als Titanatom pro Liter des inerten organischen flüssigen Mediums. Die Menge der Organometallverbindung-Katalysatorkomponente b) liegt vorzugs-

weise so, daß das Verhältnis des Metallatoms der Gruppen I bis III des Periodensystems der Elemente zu dem Titanmetallatom 1/1 bis 2000/1, besonders bevorzugt 1/1 bis 300/1, beträgt.

Die Polymerisations- oder Copolymerisationsreaktion des Olefins unter Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators kann in gleicher Weise wie im Falle der Olefinpolymerisation unter Anwendung üblicher Katalysatoren vom Ziegler-Typ durchgeführt werden. Die Umsetzung wird in im wesentlichen Abwesenheit von Sauerstoff und Wasser durchgeführt. Es wird ein geeignetes inertes organisches flüssiges Medium, beispielsweise ein aliphatischer Kohlenwasserstoff, wie Hexan, Heptan oder Kerosin, verwendet, und ein Olefin und der Katalysator und, falls gewünscht, ein anderes Olefin und/oder Diolefin werden in das Medium eingespeist, worauf die Polymerisation oder Copolymerisation durchgeführt wird.

Die Polymerisationstemperatur kann gewöhnlich 20 bis 200°C, vorzugsweise 50 bis 180°C betragen. Im allgemeinen wird die Umsetzung bei einem Druck von 1 bis 50 kg/cm², bevorzugt 2 bis 20 kg/cm², durchgeführt. Vorzugsweise wird die Umsetzung bei erhöhtem Druck durchgeführt. Die Kontrolle der Molekulargewichtsverteilung durch gleichzeitige Verwendung der Katalysatorzusammensetzung gemäß der Erfindung mit Wasserstoff ist sowohl bei einem ansatzweisen Verfahren als auch bei einem kontinuierlichen Verfahren zur Herstellung von Polymeren oder Copolymeren gemäß der vorliegenden Erfindung, wirksam.

Die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 1

Herstellung der Katalysatorkomponente (a)

0,1 Mol handelsübliches, wasserfreies Magnesiumchlorid wurden in 0,3 l Kerosin suspendiert und 0,6 Mol Äthanol und 0,1 Mol Äthylbenzoat wurden bei Raumtemperatur zu der Suspension gefügt. Die

Mischung wurde 1 Stunde gerührt und 0,6 Mol Siliciumtetrachlorid wurden bei Raumtemperatur zugetropft, worauf die Mischung 1 Stunde gerührt wurde. Der feste Anteil des resultierenden Produkts wurde gesammelt und sorgfältig mit Kerosin gewaschen. Das feste Produkt wurde in 0,3 l einer Kerosinlösung suspendiert, die 30 ml Titan-tetrachlorid enthielt und die Reaktion wurde bei 80°C während 2 Stunden durchgeführt. Nach der Reaktion wurde die überstehende Flüssigkeit durch Dekantieren entfernt und der feste Anteil wurde mit frischem Kerosin gewaschen. Der resultierende Feststoff enthielt 38,5 mg Titan und 595 mg Chlor auf Atombasis pro Gramm davon.

Polymerisation

Ein Autoklav mit einem verfügbaren Volumen von 2 l wurde mit 0,75 l Kerosin, 0,375 mMol Triäthylaluminium und 0,0375 mMol, berechnet als Titanatom, der Katalysatorkomponente (a), hergestellt nach der vorstehend beschriebenen Methode, beschickt. Die Mischung wurde auf 70°C erwärmt. Propylen wurde 3 Stunden polymerisiert, wobei es derart in den Autoklaven beschickt wurde, daß der Gesamtdruck bei 7 kg/cm² gehalten wurde. Die feste Komponente des resultierenden Produktes wurde durch Filtrieren gesammelt, mit Hexan gewaschen und anschließend getrocknet, wobei man 365 g Polypropylen als weißes Pulver erhielt. Das Polymere wies in siedendem n-Heptan einen Extraktionsrückstand von 95,3 % und eine scheinbare Dichte von 0,31 g/ml auf. Andererseits erhielt man durch Konzentrieren des flüssigen Anteils 12,7 g eines lösungsmittellöslichen Polymeren.


Der verwendete Katalysator hatte eine spezifische Polymerisationsaktivität von 480 PP-g/Ti-mM.h.Atm.

Beispiele 2 bis 11

Eine Katalysatorkomponente (a) wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, wobei jedoch die Kombination von Alkohol, Ester und Silicium- oder Zinnverbindung geändert wurde. Es wurde

Propylen in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 unter Anwendung von 0,05 mMol/l, berechnet als Titanatom, der Katalysatorkomponente (a) und von jeder der verschiedenen Organoaluminiumverbindungen der folgenden Tabelle 1, polymerisiert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

Beisp.	Katalysatorkomponente (a)					
	Materialien					
	Alkohol		Ester		Si- oder Sn-Verbindung	
	Bezeichnung	Mol	Bezeichnung	Mol	Bezeichnung	Mol
2	Äthanol	0,6	Äthylbenzoat	0,1	SiCl_3H	0,6
3	Isopropanol	0,6	Methylbenzoat	0,1	SiCl_4	0,6
4	Octanol	0,6	Äthyl-o-toluat	0,1	SiCl_4	0,6
5	Äthanol	0,6	Äthylbenzoat	0,2	SnCl_4	0,5
6	Äthanol	0,5	Äthylbenzoat	0,2	$\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	0,5
7	Äthanol	0,6	Äthyl-o-toluat	0,04	$\text{SiCl}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)$	0,4
8	Äthanol	0,6	Äthyl-o-toluat	0,04	$\text{SiCl}_3\text{-O-}$ 	0,4
9	Cumylalkohol*	0,3	Äthyl-o-toluat	0,04	SiCl_4	0,4
10	o-Kresol*	0,3	Äthyl-o-toluat	0,04	SiCl_4	0,4
11	2,6-Dimethylphenol*	0,3	Äthyl-o-toluat	0,04	SiCl_4	0,4

* Die Umsetzung zwischen Magnesiumchlorid und dem Alkohol wurde bei 100°C durchgeführt.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bei- spiel	auf dem Träger befindliche Menge		Polymerisationsergebnisse				
			Ausbeute (g)		Eigenschaften		durch- schnitt- liche Polyme- risa- tions- aktivi- tät (PP-g/Ti. mM.h.Atm.)
	Ti (mg/g)	Cl (mg/g)	pulver- artiges Poly- meres	lösli- ches Poly- meres	Extrak- tions- rück- stand des Pulvers (%)	schein- bare Dichte (g/ml)	
2	39,5	585	343	12,7	94,9	0,30	452
3	41,5	575	356	14,5	94,3	0,30	470
4	40,6	580	335	14,4	94,4	0,30	444
5	40,5	570	315	10,0	94,4	0,29	413
6	36,4	596	306	14,5	94,9	0,29	407
7	40,0	585	308,5	14,4	94,0	0,30	410
8	46,0	570	320,5	16,1	94,2	0,29	428
9	46,3	574	351,5	13,1	94,7	0,29	463
10	45,8	570	349	16,1	94,7	0,29	464
11	45,7	575	307	12,1	94,9	0,29	405

Beispiel 12Herstellung der Katalysatorkomponente (a)

0,1 Mol handelsübliches wasserfreies Magnesiumchlorid wurden in 0,3 l Kerosin suspendiert und bei Raumtemperatur wurden 0,4 Mol Äthanol zu der Suspension gefügt. Anschließend wurden 0,4 Mol Siliciumtetrachlorid bei Raumtemperatur zugetropft und die Mi-

609835/0940

schung wurde 1 Stunde gerührt. Anschließend wurden 0,15 Mol Äthylbenzoat zugesetzt und die Temperatur wurde auf 70°C angehoben. Die Mischung wurde 1 Stunde gerührt. Die überstehende Flüssigkeit wurde sorgfältig mit frischem Kerosin gewaschen. Anschließend wurden 30 ml Titan-tetrachlorid zugesetzt und die Mischung wurde auf 100°C erwärmt und 2 Stunden gerührt. Nach der Umsetzung wurde die Mischung dekantiert und die überstehende Flüssigkeit wurde sorgfältig mit frischem Kerosin gewaschen. Der durch die Umsetzung erhaltene Feststoff enthielt 36,5 mg Titan und 600 mg Chlor, berechnet als Atome pro Gramm.

Polymerisation

Propylen wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 polymerisiert, wobei jedoch 0,0375 mMol der Katalysatorkomponente (a) und 0,375 mMol Triisobutylaluminium anstelle von 0,375 mMol Triäthylaluminium verwendet wurden. Als Ergebnis erhielt man 309 g eines weißen pulverartigen Polymeren und 11,2 g eines lösungsmittellöslichen Polymeren. Das pulverartige Polymere wies in siedendem n-Heptan einen Extraktionsrückstand von 94,6 % und eine scheinbare Dichte von 0,31 g/ml auf. Die durchschnittliche spezifische Polymerisationsaktivität betrug 407 PP-g/Ti.mM.h.Atm..

Vergleichsbeispiel 1

Wurde Propylen unter Verwendung eines Katalysators polymerisiert, der in gleicher Weise wie in Beispiel 1, jedoch ohne Verwendung von Äthylbenzoat hergestellt wurde, so erhielt man 138 g eines weißen pulverförmigen Polymeren und 76 g eines lösungsmittellöslichen Polymeren. Das pulverartige Polymere wies in siedendem n-Heptan einen Extraktionsrückstand von lediglich 71,3 % auf und hatte eine scheinbare Dichte von unter 0,1 g/ml. Die durchschnittliche spezifische Polymerisationsaktivität betrug 272 PP-g/Ti.mM.h.Atm..

Vergleichsbeispiel 2

In gleicher Weise wie in Beispiel 1 wurde Propylen polymerisiert, wobei man einen Katalysator verwendete, der in gleicher Weise wie in Beispiel 1, jedoch unter Verwendung von Äthylbenzoat anstelle von Äthanol hergestellt wurde, wobei die Reaktion mit dem wasserfreien Magnesiumchlorid bei 180°C durchgeführt wurde. Als Ergebnis erhielt man 73,8 g eines pulverförmigen Polymeren und 16,8 g eines lösungsmittellöslichen Polymeren. Das pulverförmige Polymere wies in siedendem n-Heptan einen Extraktionsrückstand von nur 85,1 % auf und hatte eine scheinbare Dichte von 0,15 g/ml. Die mittlere spezifische Polymerisationsaktivität betrug 58 PP-g/Ti.mM.h.Atm..

Patentansprüche

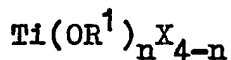
1. Verfahren zur Polymerisation oder Copolymerisation eines α -Olefins mit mindestens drei Kohlenstoffatomen oder zur Copolymerisation dieses α -Olefins mit nicht über 10 Mol-% Äthylen in Anwesenheit eines Katalysators aus (a) einer Übergangsmetallkatalysatorkomponente, die sich von einem festen Träger, einem Elektronendonator und einer Titanverbindung ableitet und (b) einer organometallischen Verbindung eines Metalls der Gruppen I bis III des Periodensystems der Elemente, dadurch gekennzeichnet, daß man als Übergangsmetallkomponente (a) eine feste Übergangsmetallkomponente einsetzt, die man erhält durch Umsetzung von (1) einem Magnesium enthaltenden Reaktionsprodukt, abgeleitet von einem Glied der Gruppe, bestehend aus (i) einem Magnesiumhalogenid, (ii) einer aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung, (iii) einem Ester einer organischen Säure und (iv) einer Silicium- oder Zinnverbindung, die mindestens ein Halogenatom oder mindestens eine Kohlenwasserstoffgruppe direkt an Silicium oder Zinn gebunden enthält, mit (2) einer Titanverbindung.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine aktiven Wasserstoff enthaltende Verbindung auswählt aus der Gruppe von aliphatischen Alkoholen, aromatischen Alkoholen, primären Aminen, sekundären Aminen, aliphatischen Carbonsäuren, Säureamiden dieser Säuren und Säureimiden dieser Säuren.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den organischen Säureester auswählt aus Estern, gebildet aus C_1 - C_8 gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren, die gegebenenfalls durch ein Halogenatom substituiert sein können und Alkoholen, ausgewählt aus der Gruppe von C_1 - C_8 gesättigten oder ungesättigten aliphatischen primären Alkoholen, C_3 - C_8 gesättigten oder ungesättigten alicyclischen Alkoholen und C_1 - C_4 gesättigten oder ungesättigten aliphatischen primären Alkoholen, substituiert durch C_6 - C_{10} aromatische

Gruppen oder Halogenatome; Estern, gebildet zwischen C_7-C_{12} aromatischen Monocarbonsäuren und Alkoholen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend von C_1-C_8 gesättigten oder ungesättigten aliphatischen primären Alkoholen, C_3-C_8 gesättigten oder ungesättigten alicyclischen Alkoholen und C_1-C_4 gesättigten oder ungesättigten aliphatischen primären Alkoholen, substituiert durch C_6-C_{10} aromatische Gruppen oder Halogenatome; und alicyclischen Carbonsäureestern, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methylcyclopentancarboxylat, Methylhexahydrobenzoat, Äthylhexahydrobenzoat, Methylhexahydrotoluat und Äthylhexahydrotoluat.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Silicium- oder Zinnverbindung auswählt aus Siliciumtetrahalogeniden, Zinntetrahalogeniden, Tetraalkylsiliciumverbindungen,* Siliciumalkylhalogeniden, Siliciumalkylhydriden, Zinnalkylhalogeniden und Zinnhydridhalogeniden.

* bzw. Tetraalkylsilikonen

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Titanverbindung (2) eine Verbindung der Formel



einsetzt, worin X ein Halogenatom, R^1 eine Alkylgruppe und n eine Zahl von 1 bis 4 sind.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Molverhältnis von (i)/(ii)/(iii)/(iv)/(2) von $1/(20-0,1)/(20-0,005)/(\text{mindestens } 0,1)/(\text{mindestens } 0,1)$ wählt.
7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation oder Copolymerisation in einem inerten organischen flüssigen Medium unter Verwendung der Komponente (a) in einer Menge von 0,0001 bis 1,0 mMol, berechnet als Titanatom, pro Liter des inerten organischen flüssigen Mediums und der Komponente (b) in einer Menge derart, daß das Ver-

hältnis des Metalls der Gruppen I bis III/Ti (als Metallatom-verhältnis) 1/1 bis 1000/1 beträgt, durchführt.

8. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponente (b) auswählt aus der Gruppe von Trialkylaluminiumverbindungen, Alkylaluminiumhalogeniden, Alkylaluminiumalkoxiden, Alkylaluminiumaryloxiden, Alkylaluminiumhydriden, Dialkylzinkverbindungen, Dialkylmagnesiumverbindungen und Alkylmagnesiumhalogeniden, worin der Alkylteil 1 bis 12 Kohlenstoffatome aufweist und Halogen, Chlor, Brom oder Jod bedeutet.
9. Katalysator, anwendbar zur Polymerisation oder Copolymerisation von α -Olefinen mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen oder zur Copolymerisation dieser α -Olefine mit nicht über 10 Mol-% Äthylen, bestehend im wesentlichen aus:
- (a) einer festen Übergangsmetallkatalysatorkomponente, hergestellt durch Umsetzung von (1) einem Magnesium enthaltenden Reaktionsprodukt, hergeleitet von einem Glied der Gruppe, bestehend aus (i) einem Magnesiumhalogenid, (ii) einer aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung, (iii) einem organischen Säureester und (iv) einer Silicium- oder Zinnverbindung, die mindestens ein Halogenatom oder mindestens eine Kohlenwasserstoffgruppe direkt an Silicium oder Zinn gebunden, enthält, mit (2) einer Titanverbindung und
 - (b) einer Organometallverbindung eines Metalls, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Aluminium, Magnesium und Zink.

...